

Notizen / Notes

Pyrano[4,3-*b*]pyran-2,5-dione, 1

Einfache Synthese von Pyranopyrano-chinolintrionen

Rolf W. Saalfrank* und Bernd Hörner

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

Eingegangen am 30. September 1992

Key Words: 2*H*,5*H*-Pyrano[4,3-*b*]pyrans, 2,5-dioxo- / 2*H*,5*H*-Pyrano[2',3':4,5]pyrano[2,3-*b*]quinoline-2,5,12-triones, 7,12-dihydro- / 4*H*-Pyrano[2,3-*b*]quinoline-4,5-diones, 5,10-dihydro-Pyrano[4,3-*b*]pyran-2,5-diones, 1. – Convenient Synthesis of Pyranopyrano-quinolinetriones

Reaction of malondiamides **1** with malonyl chloride (**5**) leads to 2,5-dioxo-2*H*,5*H*-pyrano[4,3-*b*]pyrans **7**, which readily react with diazomethane to give the corresponding methyl ethers **8**. Thermally induced cyclisation of **8** affords 7,12-dihydro-

2*H*,5*H*-pyrano[2',3':4,5]pyrano[2,3-*b*]quinoline-2,5,12-triones **9**. Acidic hydrolysis of **9** yields 4*H*-pyrano[2,3-*b*]quinoline-4,5(10*H*)-diones **10**, while basic hydrolysis of **9** gives 4-hydroxy-2(1*H*)-quinolinones **11**.

Bei der Umsetzung von Malonsäurediamiden **1** mit Oxalylchlorid (**2**) in Diethylether erhält man 2,3-Dihydro-2,3-dioxofurane **3**. Im Falle der Umsetzung von **1c**, **d** mit **2** binden die primär entstehenden 2,3-Furandione aufgrund einer stark basischen Amin-Funktion in 5-Stellung den während der Reaktion auftretenden Chlorwasserstoff, und man isoliert die entsprechenden Hydrochloride **4a**, **b**^[1].

chlorid gelingt die Synthese von Di-, Tri- und Tetrapyrone^[9]. Pyron- und Polypyronsysteme sind als Heterodiene interessante Diels-Alder-Komponenten für die Darstellung zahlreicher Heterocyclen^[10,11]. Polypyronsysteme stellen zudem geschützte Poly- β -ketone dar, die in freier Form als Zwischenstufen bei der Biosynthese von Phenolen gelten^[12].

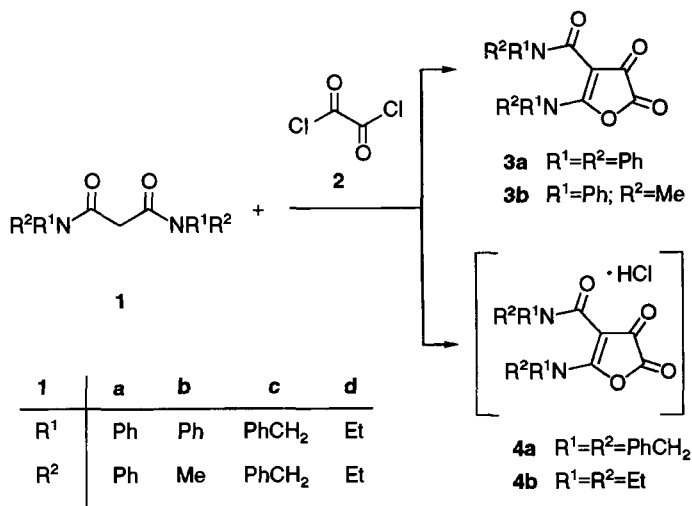
Wir haben nunmehr die Malonsäurediamide **1a–c** mit Malonylchlorid (**5**) umgesetzt und dabei in ausgezeichneten Ausbeuten die Hydroxy-pyrone **7** erhalten. Ein möglicherweise primär entstehendes 3,4-Dihydro-2,4-dioxo-2*H*-pyran **6** reagiert über seine Enolform *iterativ* mit einem zweiten Molekül Malonylchlorid zu **7**, das aus der Reaktionslösung ausfällt.

Während sich die Hydroxy-pyrone **7** nicht unzersetzt schmelzen lassen, reagieren ihre durch Methylierung der 4-Hydroxygruppe mit Diazomethan zugänglichen Derivate **8** bei thermischer Belastung in hochsiedenden Lösungsmitteln durch elektrophilen Angriff des Carbamoyl-Kohlenstoffs auf die 2'-Position der Phenylaminogruppierung, anschließende spontane Eliminierung der entsprechenden Amine und Rearomatisierung zu den Pyranopyrano-chinolintrionen **9**.

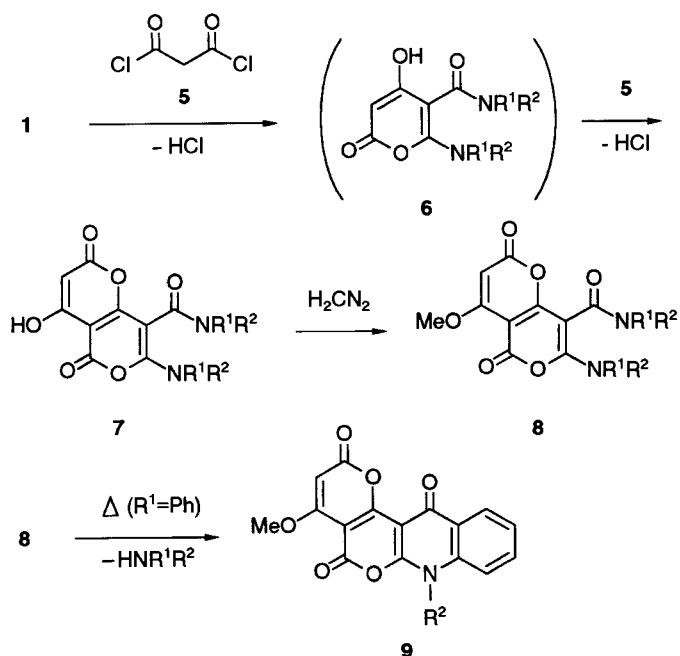
Unter anderem erhielten wir bei der Reaktion von 1,1'-Malonylbis(1,2,3,4-tetrahydrochinolin) (**1e**) mit Malonylchlorid (**5**) das Hydroxy-pyrone **7e**. Die Thermolyse des mit Diazomethan erhaltenen Methylierungsproduktes **8e** liefert das Pyranopyrano-chinolintrion **9e**.

Öffnet man die beiden Pyranringe der Pyranopyrano-chinolintrione **9** mit starken Säuren, so erhält man nach zwei Decarboxylierungsschritten und Recyclisierung die Pyranochinolinindione **10**. Dagegen entstehen bei der Hydrolyse der Pyranopyrano-chinolintrione **9** mit wässriger Lauge 4-Hydroxychinolinone **11**. Die Systeme **11** sind vielfach beschrieben worden und über Reaktionen von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit Anilinen leichter zugänglich^[13]. Analog führt die saure bzw. basische Hydrolyse von **9e** zu den Systemen **10e** bzw. **11e**.

Schlüsselintermediate der sauren hydrolytischen Öffnung der beiden Pyranringe der Pyranopyrano-chinolintrione **9** sind vermutlich

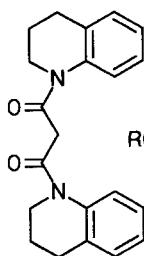


Bekanntlich reagieren 1,3-Dicarbonylverbindungen wie Acetessigsäureester oder Acetylaceton mit Malonylchlorid oder mono-substituierten Malonylchloriden zu 3,4-Dihydro-2,4-dioxo-2*H*-pyranen bzw. zu 3-Alkyl/Aryl-3,4-dihydro-2,4-dioxo-2*H*-pyranen^[2–5]. Außerdem erhält man 3,4-Dihydro-2,4-dioxo-2*H*-pyrane bei der Acylierung von (Trimethylsilyl)enolethern von β -Diketonen und β -Ketoestern mit disubstituierten Malonylchloriden^[6]. Des weiteren werden 4-Hydroxy-2*H*-pyran-2-one bei der Acylierung von (Trimethylsilyl)enolethern von Aldehyden mit Malonylchlorid gebildet^[7,8]. Ausgehend von 4-Hydroxy-6-methyl-pyron und Malonyl-

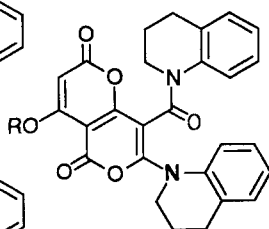


1,7,8	a	b	c
R ¹	Ph	Ph	PhCH ₂
R ²	Ph	Me	PhCH ₂

9	a	b
R ²	Ph	Me

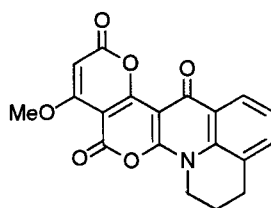


1e

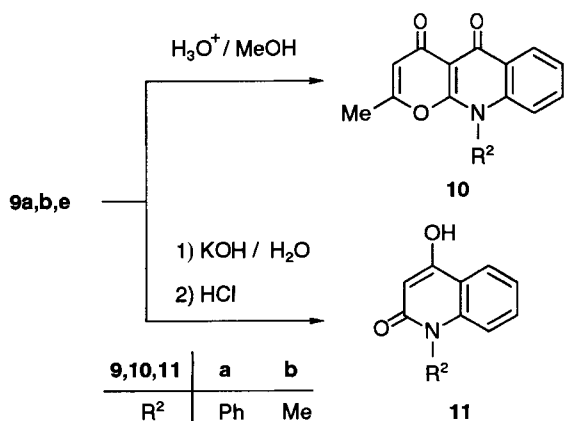


7e: R=H

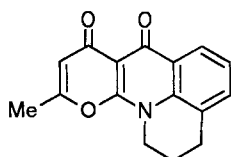
8e: R=Me



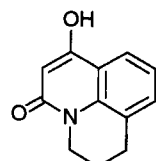
9e



9,10,11	a	b
R ²	Ph	Me

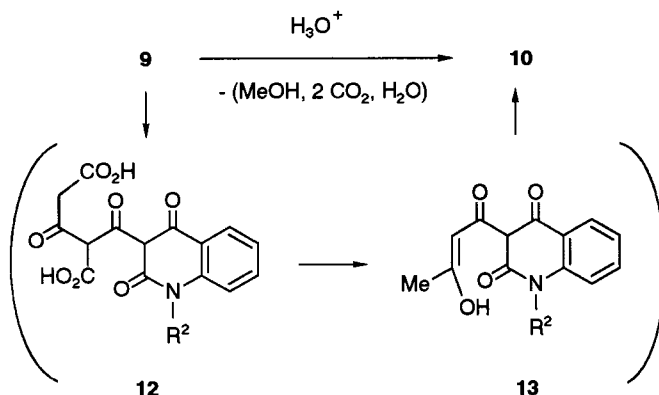


10e



11e

die Bis- β -ketocarbonsäuren **12**, die spontan 2 mol Kohlendioxid abspalten, wodurch die Enolzwischenstufen **13** entstehen, die unter Eliminierung von Wasser zu den Pyrano-chinolinion-Endprodukten **10** cyclisieren.



Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. B. H. dankt dem *Freistaat Bayern* für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Heiztischmikroskop (Monoskop MS Fa. Bock, Frankfurt/Main). — IR: Beckman Acculab 1, 3 und 8. — ¹H-NMR: Jeol JNM-PX-60 und JNM-GX-400-FT (TMS int.). — ¹³C-NMR: Jeol JNM-GC-400-FT (100.5 MHz, TMS int.); Protonen-breitbandentkoppelt^[14]. — MS: Varian-MAT CH-48; Direkt-einlaß, 70 eV. — Die Elementaranalysen führte Frau R. Schmidt mit einem Heraeus CHN-Mikroautomat aus.

A) *Hydroxy-pyronepyrone 7*. — *Allgemeine Arbeitsweise*: Zu einer siedenden Lösung von 10 mmol der entsprechenden Malonsäurediamide **1** in 120 ml wasserfreiem Diethylether tropft man unter Rühren 2.14 ml (22 mmol) Malonylchlorid (**5**) in 40 ml wasserfreiem Diethylether, rührt 3 h unter Rückfluß, kühlt auf 0°C, filtriert das ausgefallene Produkt ab und wäscht dieses mit eiskaltem Diethylether. Abweichungen hiervon siehe konkrete Beispiele.

7-(*Diphenylamino*)-4-hydroxy-2,5-dioxo-*N,N*-diphenyl-2*H*,5*H*-pyrano[4,3-*b*]pyran-8-carboxamid (**7a**): 120 ml wasserfreies Dichlormethan, 0°C, 16 h bei 20°C. Das Produkt wird nach Einengen der Reaktionslösung auf 50 ml durch Übersichten mit Diethylether bei -18°C auskristallisiert. Ausb. 4.75 g (88%), gelbe Kristalle, Schmp. 233°C (aus Toluol). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1755 cm⁻¹, 1700, 1670, 1580 (C=O bzw. C=C). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.47 (s, 1H, =CH), 6.35–7.42 (m, 20H, Ph), 10.18 (s, 1H, OH). — ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 88.00, 90.42, 97.19 (=C), 125.79, 126.27, 127.27, 127.36, 127.94, 128.32, 129.63, 129.67, 140.90, 141.66, 142.21 (11 Signale für 12 Phenyl-C, zwei Signale fallen zufällig zusammen^[15]), 154.66, 158.82, 159.71, 160.30, 166.12, 167.15 (3 = C–O bzw. 3 C=O). — EI-MS, *m/z* (%): 542 (25) [M⁺], 374 (100).

C₃₃H₂₂N₂O₆ (542.5) Ber. C 73.05 H 4.09 N 5.17
Gef. C 72.86 H 4.35 N 5.11

4-Hydroxy-*N*-methyl-7-(*N*-methylanilino)-2,5-dioxo-2*H*,5*H*-pyrano[4,3-*b*]pyran-8-carboxanilid (**7b**): Ausb. 3.80 g (91%), gelbe Kristalle, Schmp. 98°C (Zers.) (aus Chloroform, mit Dimethylether überschichtet). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹, 1690, 1640, 1590 (C=O bzw. C=C). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 2 Rotamere, Mengenverhältnis \approx 1:1): δ = 3.02, 3.10, 3.44, 3.57 (s, 3H, NCH₃), 5.28, 5.34 (s, 1H, =CH), 6.77–7.54 (m, 10H, Ph), 10.11, 10.30 (s,

1 H, OH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3 , 2 Rotamere, Mengenverhältnis $\approx 1:1$): $\delta = 36.47, 39.34, 40.77, 41.33$ (CH_3), 85.44, 85.94, 86.35, 86.70, 89.67, 91.18 (=C), 125.04, 125.57, 125.66, 126.67, 126.77, 127.53, 128.09, 128.58, 128.72, 128.94, 129.35, 129.64, 141.07, 141.41, 141.56, 142.44 (Phenyl-C), 157.04, 159.26, 159.57, 159.82, 159.95, 160.01, 160.34, 160.59, 165.57, 166.28, 166.54, 166.99 ($=\text{C}-\text{O}$ bzw. 6 $\text{C}=\text{O}$). — EI-MS, m/z (%): 418 (28) [M^+].

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (418.4) Ber. C 66.02 H 4.34 N 6.70
Gef. C 66.76 H 4.54 N 6.58

N,N-Dibenzyl-7-(dibenzylamino)-4-hydroxy-2,5-dioxo-2*H*,5*H*-pyrano[4,3-*b*]pyran-8-carboxamid (7c): Ausb. 5.40 g (90%), gelbe Kristalle, Schmp. 153 °C (Zers.) (aus Chloroform). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1750\text{ cm}^{-1}$, 1700, 1645 ($\text{C}=\text{O}$ bzw. $\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.16-4.73$ (m, 8H, CH_2 ^[16]), 5.30 (s, 1H, =CH), 7.01–7.37 (m, 20H, Ph), 10.17 (br. s, 1H, OH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 47.90, 51.96, 52.08$ (CH_2), 86.02, 86.73, 88.70 (=C), 127.64, 127.79, 127.87, 127.90, 128.38, 128.56, 128.75, 128.96, 133.89, 134.57, 135.17 (Phenyl-C), 158.79, 159.79, 160.08, 162.84, 166.22, 166.85 (3 $=\text{C}-\text{O}$ bzw. 3 $\text{C}=\text{O}$). — EI-MS, m/z (%): 598 (14) [M^+], 91 (100).

$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$ (598.6) Ber. C 74.23 H 5.05 N 4.68
Gef. C 73.27 H 5.44 N 4.58

4-Hydroxy-7-(1,2,3,4-tetrahydro-1-chinoly)-8-[(1,2,3,4-tetrahydro-1-chinoly)carbonyl]-2*H*,5*H*-pyrano[4,3-*b*]pyran-2,5-dion (7e): Ausb. 4.14 g (88%), gelbe Mikrokristalle, Schmp. 188 °C (Zers.) (aus Chloroform, mit Diethylether überschichtet). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1730\text{ cm}^{-1}$, 1700, 1640, 1510 ($\text{C}=\text{O}$ bzw. $\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ^[17]): $\delta = 1.63-3.62$ (br. m, 12H, CH_2), 5.04 (br. s, 1H, =CH), 6.76–6.89 (m, 8H, Chinolin-H). — EI-MS, m/z (%): 470 (10) [M^+], 133 (100).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$ (470.5) Ber. C 68.92 H 4.71 N 5.96
Gef. C 68.48 H 4.71 N 5.68

B) Methoxy-pyronepyrone 8. — Allgemeine Arbeitsweise: Zu einer Lösung von 5 mmol Hydroxy-pyronepyrone 7a–d in 100 ml Tetrahydrofuran gibt man bei 0 °C unter Rühren 12.5 mmol einer etherischen Diazomethanlösung, rührt 1 h bei 0 °C und 2 h bei 20 °C und filtriert das Produkt ab. Weiteres Produkt erhält man durch Einengen der Mutterlösung und Fällen mit Hexan. Die vereinigten Produkte werden ohne weitere Reinigung umgesetzt. Abweichungen hiervon siehe konkrete Beispiele.

7-(Diphenylamino)-4-methoxy-2,5-dioxo-*N,N*-diphenyl-2*H*,5*H*-pyrano[4,3-*b*]pyran-8-carboxamid (8a): Es wird 16 h bei 20 °C gerührt. Ausb. 2.17 g (78%), gelbes Pulver, Schmp. 205 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1730\text{ cm}^{-1}$, 1670, 1655 ($\text{C}=\text{O}$ bzw. $\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.91$ (s, 3H, CH_3), 5.42 (s, 1H, =CH), 6.37–7.38 (m, 20H, Ph). — EI-MS, m/z (%): 556 (6) [M^+], 388 (100).

$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ (556.6) Ber. C 73.37 H 4.35 N 5.03
Gef. C 73.76 H 4.76 N 5.03

4-Methoxy-*N*-methyl-7-(*N*-methylanilino)-2,5-dioxo-2*H*,5*H*-pyrano[4,3-*b*]pyran-8-carboxanilid (8b): Ausb. 1.90 g (88%), gelbes Pulver, Schmp. 122 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1720\text{ cm}^{-1}$, 1635, 1580 ($\text{C}=\text{O}$ bzw. $\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , 2 Rotamere, Mengenverhältnis $\approx 1:1$): $\delta = 2.97, 3.10, 3.37, 3.53$ (s, 3H, CH_3), 3.87, 3.93 (s, 3H, OCH_3), 5.23, 5.30 (s, 1H, =CH), 6.73–7.53 (m, 10H, Ph). — EI-MS, m/z (%): 432 (24) [M^+], 326 (100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (432.4) Ber. C 66.65 H 4.66 N 6.48
Gef. C 66.36 H 4.54 N 6.53

N,N-Dibenzyl-7-(dibenzylamino)-4-methoxy-2,5-dioxo-2*H*,5*H*-pyrano[4,3-*b*]pyran-8-carboxamid (8c): Das Lösungsmittel wird auf 50 ml eingengt und das Produkt mit Hexan gefällt. Ausb. 2.61 g

(85%), gelbes Pulver, Schmp. 167 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1735\text{ cm}^{-1}$, 1710, 1610 ($\text{C}=\text{O}$ bzw. $\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.92$ (s, 3H, CH_3), 4.14–4.73 (m, 8H, CH_2 ^[16]), 5.26 (s, 1H, =CH), 7.00–7.35 (m, 20H, Ph). — EI-MS, m/z (%): 612 (8) [M^+], 91 (100).

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$ (612.7) Ber. C 74.49 H 5.27 N 4.57
Gef. C 74.52 H 5.42 N 4.52

4-Methoxy-7-(1,2,3,4-tetrahydro-1-chinoly)-8-[(1,2,3,4-tetrahydro-1-chinoly)carbonyl]-2*H*,5*H*-pyrano[4,3-*b*]pyran-2,5-dion (8e): Das Lösungsmittel wird auf 50 ml eingengt und das Produkt mit Hexan gefällt. Ausb. 2.01 g (83%), gelbes Pulver, Schmp. 154 °C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1740\text{ cm}^{-1}$, 1640, 1610 ($\text{C}=\text{O}$ bzw. $\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 ^[17]): $\delta = 1.55-3.60$ (br. m, 12H, CH_2), 3.87 (br. s, 3H, CH_3), 5.26 (br. s, 1H, =CH), 6.76–6.93 (m, 8H, Chinolin-H). — EI-MS, m/z (%): 484 (89) [M^+], 41 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ (484.5) Ber. C 69.41 H 4.99 N 5.78
Gef. C 68.15 H 4.69 N 5.67

C) Pyranopyrano-chinolintrione 9. — Allgemeine Arbeitsweise: Eine Lösung von 5 mmol der Methoxy-pyranopyrane 8a, b, e in 120 ml *o*-Xylol wird 6 h unter Rückfluß erhitzt, auf 0 °C abgekühlt, das ausgefallene Produkt abfiltriert und mit Chloroform, Ether nachgewaschen. Abweichungen hiervon siehe konkrete Beispiele.

7,12-Dihydro-4-methoxy-7-phenyl-2*H*,5*H*-pyrano[2',3':4,5]pyrano[2,3-*b*]chinolin-2,5,12-trion (9a): 16 h in Mesitylen bei 165 °C. Die Reinigung des Produkts erfolgt durch Lösen des Reaktionsproduktes (Soxhlett-Extraktion, Dichlormethan). Ausb. 1.18 g (61%), gelbes Pulver, Schmp. >250 °C (aus Dichlormethan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1780\text{ cm}^{-1}$, 1750, 1680, 1635, 1605, 1560 ($\text{C}=\text{O}$ bzw. $\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2SO_4): $\delta = 4.00$ (s, 3H, CH_3), 6.38 (s, 1H, =CH), 6.67 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Chinolin-H), 7.09 (d, $J = 7$ Hz, 2H, Ph), 7.45 (m, 3H, Ph), 7.55 (dd, je $J \approx 8$ Hz, 1H, Chinolin-H), 7.68 (dd, je $J \approx 8$ Hz, 1H, Chinolin-H), 8.27 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Chinolin-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, D_2SO_4 ^[14]): $\delta = 61.77$ (CH_3), 119.86, 125.52, 125.75, 127.23, 127.48, 130.67, 132.46, 132.79, 134.32, 140.76 (=CH), 95.95, 103.43, 114.65, 129.37, 140.29, 153.72, 157.32, 161.99, 164.17, 170.98, 177.33 (5 =C, 3 =C–O bzw. 3 C=O). — EI-MS, m/z (%): 387 (100) [M^+].

$\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{NO}_6$ (387.3) Ber. C 68.22 H 3.38 N 3.62
Gef. C 67.48 H 3.54 N 3.48

7,12-Dihydro-4-methoxy-7-methyl-2*H*,5*H*-pyrano[2',3':4,5]pyrano[2,3-*b*]chinolin-2,5,12-trion (9b): Ausb. 0.92 g (57%), gelbe Nadeln, Schmp. >250 °C (aus Dichlormethan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1770\text{ cm}^{-1}$, 1745, 1670, 1620, 1600, 1570 ($\text{C}=\text{O}$ bzw. $\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): $\delta = 4.03$ (s, 3H, CH_3), 4.20 (s, 3H, NCH_3), 6.18 (s, 1H, =CH), 7.67 (dd, je $J \approx 8$ Hz, 1H, Chinolin-H), 7.79 (d, $J = 9$ Hz, 1H, Chinolin-H), 8.06 (dd, je $J \approx 8$ Hz, 1H, Chinolin-H), 8.49 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Chinolin-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ ^[14]): $\delta = 32.16$ (NCH_3), 59.18 (CH_3), 91.25, 117.97, 126.91, 127.49, 139.06 (=CH), 101.35, 102.52, 114.56, 142.81, 159.55, 161.16, 163.69, 166.82, 167.21, 172.28 (4 =C, 3 =C–O bzw. 3 C=O). — EI-MS, m/z (%): 325 (100) [M^+].

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_6$ (325.3) Ber. C 62.77 H 3.41 N 4.31
Gef. C 61.19 H 3.52 N 4.03

9,10-Dihydro-4-methoxy-2*H*,5*H*,8*H*,14*H*-benzo[*ij*]pyrano[2',3':4,5]pyrano[3,2-*c*]chinolin-2,5,14-trion (9e): Ausb. 1.08 g (62%), gelbes Pulver, Schmp. >250 °C (aus Dichlormethan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1770\text{ cm}^{-1}$ (Schulter), 1750, 1680, 1610, 1535 ($\text{C}=\text{O}$ bzw. $\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): $\delta = 2.32$ (br. quint, 2H, CH_2), 3.18 (t, $J = 8$ Hz, 2H, CH_2), 4.19 (s, 3H, CH_3), 4.49 (t, $J = 8$ Hz, 2H, NCH_2), 6.17 (s, 1H, =CH), 7.57 (dd, je $J \approx 8$ Hz, 1H, Chinolin-H), 7.81 (d, $J = 7$ Hz, 1H, Chinolin-H), 8.31 (d, $J = 8$ Hz, 1H, Chinolin-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.5 MHz, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ ^[14]): δ

= 21.83, 28.64 (CH₂), 46.30 (NCH₂), 59.11 (CH₃), 91.15, 124.62, 127.20, 138.22 (=CH), 101.22, 101.99, 114.54, 129.57, 139.47, 159.56, 160.57, 163.53, 166.65, 167.11, 172.19 (S=C, 3=C-O bzw. 3 C=O). – EI-MS, *m/z* (%): 351 (100) [M⁺].

C₁₉H₁₃NO₆ (351.3) Ber. C 64.96 H 3.37 N 3.99
Gef. C 66.15 H 4.02 N 3.98

D) **Pyranochinolidione 10**. – *Allgemeine Arbeitsweise*: 1 mmol der Pyranopyrano-chinolintrione **9** wird in 50 ml Methanol mit 12.5 ml konz. Schwefelsäure 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen gießt man die Lösung auf 100 ml Eiswasser, extrahiert dreimal mit je 50 ml Dichlormethan, trocknet die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und kristallisiert das Produkt aus Chloroform mit Diethylether überschichtet aus.

2-Methyl-10-phenyl-4H-pyrano[2,3-b]chinolin-4,5(10H)-dion (10a): Ausb. 0.24 g (79%), farbloses Pulver, Schmp. 120°C (Zers.) (aus Chloroform, mit Diethylether überschichtet). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1710 cm⁻¹, 1660, 1625, 1600 (C=O bzw. C=C). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.13 (s, 3H, CH₃), 6.29 (s, 1H, =CH), 6.68–8.18 (m, 9H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃^[14]): δ = 19.59 (CH₃), 115.81, 116.24, 122.54, 122.73, 123.66, 129.00, 129.34, 129.99, 130.35, 133.39 (=CH), 111.65, 112.81, 136.90, 141.60, 158.53, 162.67, 163.13, 175.62 (4=C, 2=C-O bzw. 2 C=O). – EI-MS, *m/z* (%): 303 (65) [M⁺], 302 (100).

C₁₉H₁₃NO₃ (303.3) Ber. C 75.24 H 4.32 N 4.62
Gef. C 74.98 H 4.45 N 4.56

2,10-Dimethyl-4H-pyrano[2,3-b]chinolin-4,5(10H)-dion (10b): Ausb. 0.15 g (70%), farbloses Pulver, Schmp. 137°C (Zers.) (aus Chloroform, mit Diethylether überschichtet). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1685 cm⁻¹, 1610, 1580, 1560 (C=O bzw. C=C). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.43 (s, 3H, CH₃), 3.68 (s, 3H, NCH₃), 6.26 (s, 1H, =CH), 7.32 (dd, je *J* ≈ 8 Hz, 1H, Chinolin-H), 7.36 (d, *J* = 9 Hz, 1H, Chinolin-H), 7.71 (dd, je *J* ≈ 8 Hz, 1H, Chinolin-H), 8.11 (d, *J* = 8 Hz, 1H, Chinolin-H). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃^[14]): δ = 19.34 (CH₃), 28.88 (NCH₃), 114.19, 115.34, 122.01, 123.58, 133.69 (=CH), 110.73, 112.57, 140.08, 158.01, 161.64, 162.99, 175.39 (3=C, 2=C-O bzw. 2 C=O). – EI-MS, *m/z* (%): 241 (100) [M⁺].

C₁₄H₁₁NO₃ (241.2) Ber. C 78.48 H 5.18 N 6.54
Gef. C 77.98 H 5.03 N 6.47

2,3-Dihydro-10-methyl-1H,7H,8H-benzo[*ij*]pyranof[3,2-*c*]chinolin-7,8-dion (10e): Ausb. 0.17 g (64%), farbloses Pulver, Schmp. 145°C (Zers.) (aus Chloroform, mit Diethylether überschichtet). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1685 cm⁻¹, 1610, 1580, 1560 (C=O bzw. C=C). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.08 (quint, *J* = 6 Hz, 2H, 2H, CH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.96 (t, *J* = 6 Hz, 2H, CH₂), 4.15 (t, *J* = 6 Hz, 2H, NCH₂), 6.23 (s, 1H, =CH), 7.18 (dd, je *J* = 8 Hz, 1H, Chinolin-H), 7.43 (d, *J* = 7 Hz, 1H, Chinolin-H), 7.90 (d, *J* = 8 Hz, 1H, Chinolin-H). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃^[14]): δ = 19.46 (CH₃), 20.19, 27.38 (CH₂), 41.86 (NCH₂), 115.36, 121.54, 121.61, 132.87 (=CH), 110.58, 112.31, 124.99, 137.19, 157.90, 161.82, 163.00, 175.71 (4=C, 2=C-O bzw. 2 C=O). – EI-MS, *m/z* (%): 267 (80) [M⁺], 266 (100).

C₁₆H₁₃NO₃ (267.3) Ber. C 71.90 H 4.90 N 5.24
Gef. C 70.98 H 5.03 N 5.11

E) **4-Hydroxychinolinone 11**. – *Allgemeine Arbeitsweise*: Man erhitzt 2 mmol der Pyranopyrano-chinolintrione **9** in 50 ml Wasser mit 0.56 g (10 mmol) Kaliumhydroxid 4 h unter Rückfluß, kühlt das Reaktionsgemisch auf 0°C ab, säuert mit eiskalter 15proz. Salzsäure bis auf pH 1 an, rührt 15 min, saugt das ausgefallene Produkt

ab, wäscht mit 30 ml Wasser nach und kristallisiert aus 2-Propanol um.

4-Hydroxy-1-phenyl-2(1H)-chinolinon (11a): Ausb. 0.20 g (42%), farbloses Pulver, Schmp. 70°C (Zers.) (aus 2-Propanol). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1660 cm⁻¹, 1620, 1560 (C=O bzw. C=C). – ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ = 5.92 (s, 1H, =CH), 6.46–7.92 (m, 9H, Aromaten-H), 11.58 (br. s, 1H, OH). – EI-MS, *m/z* (%): 237 (100) [M⁺].

C₁₅H₁₁NO₂ (237.3) Ber. C 75.93 H 4.67 N 5.91
Gef. C 74.78 H 5.06 N 5.48

4-Hydroxy-1-methyl-2(1H)-chinolinon (11b): Ausb. 0.25 g (71%), farbloses Pulver, Schmp. 230°C (Subl.) (aus 2-Propanol). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1630 cm⁻¹, 1620, 1590, 1550 (C=O bzw. C=C). – ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ = 3.52 (s, 3H, CH₃), 5.87 (s, 1H, =CH), 7.23–8.03 (m, 4H, Chinolin-H), 11.33 (br. s, 1H, OH). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO^[14]): δ = 28.48 (CH₃), 97.94, 114.74, 121.22, 123.14, 131.32 (=CH), 116.08, 139.97, 161.15, 162.86 (2=C, 1=C-O bzw. 1 C=O). – EI-MS, *m/z* (%): 175 (100) [M⁺].

C₁₀H₉NO₂ (175.2) Ber. C 68.56 H 5.18 N 8.00
Gef. C 67.78 H 5.06 N 7.67

6,7-Dihydro-1-hydroxy-3H,5H-benzo[*ij*]chinolin-3-on (11e): Ausb. 0.35 g (87%), farbloses Pulver, Schmp. 79°C (Zers.) (aus 2-Propanol). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1640 cm⁻¹, 1600, 1565 (C=O bzw. C=C). – ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ = 1.96 (br. quint, *J* ≈ 6 Hz, 2H, CH₂), 2.90 (t, *J* = 6 Hz, 2H, CH₂), 3.97 (t, *J* = 6 Hz, 2H, NCH₂), 5.86 (s, 1H, =CH), 7.07 (dd, je *J* ≈ 8 Hz, 1H, Chinolin-H), 7.31 (d, *J* = 7 Hz, 1H, Chinolin-H), 7.70 (d, *J* = 8 Hz, 1H, Chinolin-H), 10.96 (br. s, 1H, OH). – ¹³C-NMR (100.5 MHz, [D₆]DMSO^[14]): δ = 20.07, 26.92 (CH₂), 40.81 (NCH₂), 97.59, 120.18, 120.63, 129.85 (=CH), 115.52, 124.21, 136.40, 160.69 (3=C, 1=C-O bzw. 1 C=O). – EI-MS, *m/z* (%): 201 (100) [M⁺].

C₁₂H₁₁NO₂ (201.2) Ber. C 71.62 H 5.51 N 6.96
Gef. C 70.76 H 5.34 N 6.67

- [1] R. W. Saalfrank, T. Lutz, B. Hörner, J. Gündel, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2289–2295.
[2] R. C. F. Jones, J. M. Patience, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3217–3218.
[3] M. A. Butt, J. A. Elvidge, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4483–4489.
[4] A. Ichihara, K. Murakami, S. Sakamura, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5245–5250.
[5] K. H. Boltz, K. Heidenbluth, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2849–2853.
[6] R. W. Saalfrank, J. Gündel, G. Roßmann, M. Hanek, W. Rost, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1175–1183.
[7] F. Effenberger, T. Ziegler, K. H. Schönwälder, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 741–752.
[8] F. Effenberger, T. Ziegler, K. H. Schönwälder, T. Kesmarszky, B. Bauer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3394–3404.
[9] T. Money, F. W. Comer, G. R. B. Webster, I. G. Wright, A. I. Scott, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 3435–3448.
[10] F. Effenberger, T. Ziegler, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1339–1346.
[11] T. Ziegler, M. Layh, F. Effenberger, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1347–1355.
[12] A. I. Scott, H. Guilford, J. J. Ryan, D. Skingle, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 3025–3038.
[13] M. El Hossain Ali, *J. Chem. Soc. Pak.* **1991**, *13(3)*, 166–168.
[14] Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Aufnahmen eines DEPT-Spektrums.
[15] Zweifacher Signalsatz für die Carbamoylphenylringe wegen behinderter Rotation um die Carbamoylbindung.
[16] Diastereomere Methylenprotonen, behinderte Rotation um die Carbamoylbindung.
[17] Breite Signale aufgrund von Ringinversion und behinderter Rotation um die Carbamoylbindung. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt breite Linien und ist wenig aussagekräftig. Das thermische Folgeprodukt zeigt wieder ein eindeutig interpretierbares ¹³C-NMR-Spektrum.

[374/92]